(51) Int. Cl.: C 23 c, 3/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT

(52) Deutsche Kl.: 48 b, 3/02

(10) (11) Auslegeschrift 1 936 391

(21) Aktenzeichen: P 19 36 391.8-45

(22) Anmeldetag: 17. Juli 1969

(43) Offenlegungstag: 19. Februar 1970

(44) Auslegetag: 15. Juni 1972

Ausstellungspriorität: —

(30) Unionspriorität

(32) Datum: 29. Juli 1968

(33) Land: V. St. v. Amerika

(31) Aktenzeichen: 748163

---

(54) Bezeichnung: Wasserlösliches Präparat zur Herstellung eines wäßrigen Bades für die stromlose Vernickelung

(61) Zusatz zu: —

(62) Ausscheidung aus: —

(71) Anmelder: Texas Instruments Inc., Dallas, Tex. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Höger, W., Dr.-Ing.; Stellrecht, W., Dipl.-Ing. M. Sc.; Grießbach, D., Dipl.-Phys. Dr.; Haecker, W., Dipl.-Phys.; Patentanwälte, 7000 Stuttgart

(72) Als Erfinder benannt: Miller, George August, South Attleboro, Mass. (V. St. A.)

---

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DT-AS 1 135 261

Patentansprüche:

1. Wasserlösliches Präparat zur Herstellung eines wäßrigen Bades für die stromlose Vernickelung, enthaltend ein Nickelsalz, ein Hypophosphit und eine Aminocarboxylverbindung als Komplexbildner, dadurch gekennzeichnet, daß die Aminocarboxylverbindung Glutaminsäure oder eines ihrer wasserlöslichen Salze ist.

2. Präparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Nickelsalz Nickelsulfat-Hexahydrat, das Hypophosphit Natriumhypophosphit-Monohydrat und die Glutaminsäure-Verbindung Mononatriumglutamat-Monohydrat ist.

3. Präparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es nach dem Auflösen in einem bestimmten Wasservolumen eine wäßrige Lösung ergibt mit einer Nickel-Ionen-Konzentration im Bereich zwischen 0,079 und 0,189 Mol/l, einer Hypophosphit-Ionen-Konzentration im Bereich zwischen 0,132 und 0,297 Mol/l, einem Molverhältnis von Hypophosphit-Ionen zu Nickel-Ionen von ungefähr 0,6 und einer Glutamat-Ionen-Konzentration, die mindestens doppelt so hoch ist wie die Konzentration der Nickel-Ionen, wobei der pH-Wert der wäßrigen Lösung im Bereich zwischen 4,0 und 9,0 liegt.

4. Präparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine Succinat-Ionen liefernde Verbindung enthält und daß die Konzentration der Succinat-Ionen in der wäßrigen Lösung mindestens doppelt so hoch ist wie die Konzentration der Nickel-Ionen und/oder daß es zusätzlich Ammoniumrhodanid enthält und daß der Ammoniumrhodanid-Gehalt der wäßrigen Lösung zwischen 0,3 und 0,6 Teilen pro Million liegt.

5. Plattierungsbad für die stromlose Vernickelung, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einer wäßrigen Lösung des Präparats gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 besteht.

Die Erfindung betrifft ein wasserlösliches Präparat zur Herstellung eines Bades für die stromlose Vernickelung bzw. ein Plattierungsbad, welches ein Nickelsalz, ein Hypophosphit und eine Aminocarboxylverbindung als Komplexbildner enthält, sowie die Verwendung des Bades.

Bekanntlich wird die chemische oder stromlose Nickelplattierung schon seit einigen Jahren praktiziert; sie beruht auf der katalysierten Reduktion von Nickel-Ionen durch Hypophosphit-Ionen in Gegenwart von Wasser gemäß den folgenden Gleichungen:

$$Ni^{2+} + 2H_2PO_2^- + 2H_2O \xrightarrow{\text{Katalysator}} 2H_2PO_3^- + H_2 + 2H^+ + Ni^\circ$$

bzw.

$$Ni^{2+} + (1+x)\,H_2PO_2^- + (1+x)\,H_2O \xrightarrow{\text{Katalysator}} (1+x)\,H_2PO_3^- + 2H^+ + xH_2 + Ni^\circ$$

Somit erfolgt bei der stromlosen Vernickelung eine Reduktion der Nickel-Ionen und die katalytische Oxydation der Hypophosphit-Ionen zu den entsprechenden Phosphit-Ionen. Bei der praktischen Anwendung dieses Verfahrens unter Verwendung eines konventionellen Bades zur stromlosen Vernickelung, das aus einer wäßrigen Lösung eines löslichen Nickelsalzes, wie z. B. Nickelsulfat-Hexahydrat, und eines Hypophosphits, wie z. B. Natriumphosphit-Monohydrat, besteht, steigt in diesem mit fortschreitender Oxydation der Hypophosphit-Ionen die Phosphit-Konzentration immer mehr an, bis die Löslichkeitsgrenze des Nickelphosphits erreicht ist, worauf eine Ausfällung von Nickelphosphit einsetzt. Diese Erscheinung ist das Hauptproblem, das sich in Verbindung mit der Anwendung von Plattierungsbädern für die stromlose Vernickelung ergibt, da die Ausfällung von Nickelphosphit zur spontanen Zersetzung des Bades in der Umgebung der anfänglich gebildeten Ausfällung führt.

Um die Ausfällung von Nickelphosphit herabzusetzen oder ganz zu unterbinden, ist die Anwendung von verschiedenen ausgewählten komplexbildenden oder chelatisierenden Mitteln zur Maskierung des Nickels vorgeschlagen worden. Die Auswahl geeigneter chelatisierender Mittel hat jedoch erhebliche Probleme aufgeworfen, da die Stabilität der gebildeten Nickelkomplexe weder zu groß noch zu klein sein darf, wenn die Regulierung der Nickelphosphit-Ausfällung praktisch und wirksam sein soll. Einerseits ergibt sich, wenn der Nickelkomplex zu stabil ist, nur ein spärlicher oder auch gar kein Niederschlag von metallischem Nickel, und wenn andererseits die Stabilität des Nickelkomplexes zu gering ist, so ist der Komplexbildner nicht in der Lage, die vorzeitige und unerwünschte Ausfällung des Nickelphosphits selbst bei verhältnismäßig niedrigen Konzentrationen der Phosphit-Ionen zu verhindern. Viele chelatisierende Mittel, wie z. B. organische Hydroxysäuren, haben sich als Badzusatz für die Praxis als nicht geeignet erwiesen, da sie die Abscheidungsgeschwindigkeit des metallischen Nickels zu sehr beeinträchtigen. So wurde z. B. berichtet, daß Weinsäure, Apfelsäure und Gluconsäure nicht brauchbar sind, da sich bei ihrer Anwesenheit nur verschwindend geringe Nickelmengen zur Abscheidung bringen lassen. Durch Anwendung von sogenannten Beschleunigern, das sind bestimmte Anionen wie lösliche Fluoride oder die Anionen der kurzkettigen aliphatischen Dicarbonsäuren, läßt sich, wie gefunden wurde, auch in Gegenwart von chelatisierenden Mitteln die Geschwindigkeit der Nickelabscheidung erhöhen.

Es wurden auch bereits Aminocarboxylverbindungen als Komplexbildner vorgeschlagen, insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel

$$X - R - Y$$

worin R einen aliphatischen Rest, X einen der Reste — COOH, — NH_2 oder — OH und Y einen der Reste — OH, = O oder — NH_2 bedeutet. Jedoch ist die komplexe Bindung der Nickelkationen in den die bekannten Aminocarboxylverbindungen enthaltenden Vernickelungsbädern so stark, daß die normale Plattierungsreaktion auf eine außerordentlich geringe Vernickelungsgeschwindigkeit verlangsamt wird. Das heißt, daß diese Plattierungsbäder nur in dem Maß

brauchbar werden, in dem die Aktivität der Hypophosphitionen durch die Anwendung von Beschleunigern gesteigert werden kann.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Bäder zur stromlosen Vernickelung zu schaffen, die ein komplexbildendes oder chelatisierendes Mittel enthalten, das die Ausfällung von Nickelphosphit wirksam verhindert oder herabsetzt, ohne zugleich die Geschwindigkeit der Nickelabscheidung zu sehr zu beeinträchtigen oder die Lebensdauer des Bades erheblich zu verringern.

Es wurde nun gefunden, daß Glutaminsäure und ihre wasserlöslichen Salze hochwirksame chelatisierende oder komplexbildende Mittel in stromlosen Vernickelungsbädern sind und diesen eine ausgezeichnete Stabilität verleihen, ohne die Geschwindigkeit der Nickelabscheidung ungünstig zu beeinflussen. Ein Zusatz von Glutaminsäure oder eines wasserlöslichen Salzes dieser Säure verhindert oder reduziert die Bildung und Ausfällung von Nickelphosphit sehr wesentlich, so daß Bäder, die mit einem solchen Zusatz versehen sind, längere Standzeiten haben, bis eine Zersetzung erfolgt, als die bis jetzt zur Verfügung stehenden Bäder.

Gemäß der Erfindung wird daher ein wasserlösliches Präparat zur Herstellung eines wäßrigen Bades für die stromlose Vernickelung bzw. ein wäßriges Plattierungsbad, enthaltend ein Nickelsalz, ein Hypophosphit und eine Aminocarboxylverbindung als Komplexbildner bereitgestellt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Aminocarboxylverbindung Glutaminsäure oder eines ihrer wasserlöslichen Salze ist.

Dieses erfindungsgemäße Bad ist außerordentlich stabil und kann lange Zeit benutzt werden, ohne daß es sich zersetzt oder versagt. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß ein derartiges Bad eine ausreichende Nickel-Plattierungsgeschwindigkeit erzielt und Nickelplattierungen von guter Qualität ergibt. Dieses Bad kann ferner bequem in trockener, wasserfreier Form bereitgehalten und durch Zusatz von Wasser in die aktive, anwendungsbereite Form gebracht werden. Die Erfindung bezieht sich auch auf die Verwendung des Plattierungsbades für die stromlose Vernickelung eines Gegenstands.

Bei der praktischen Anwendung der Erfindung können Glutaminsäure oder eines ihrer wasserlöslichen Salze verwendet werden, um das Bad mit einem Gehalt an Glutamat-Ionen zu versehen. Geeignete derartige Verbindungen sind: Monoammoniumglutamat, Alkalisalze der Glutaminsäure, wie z. B. Mononatriumglutamat oder Monokaliumglutamat, und Erdalkalisalze der Glutaminsäure, wie z. B. Calciumglutamat. Mononatriumglutamat-Monohydrat wird bevorzugt angewandt, da diese Verbindung leicht erhältlich und für die Anwendung in stromlosen Vernickelungsbädern wirtschaftlich ist.

Das wasserlösliche Nickelsalz, das für das erfindungsgemäße Nickelbad verwendet wird, kann eines der verschiedenen Nickelsalze sein, wie sie in der Plattierungstechnik verwendet werden, wie z. B. Nickelsulfat-Hexahydrat, Nickelchlorid, Nickelbromid oder Nickelacetat, wobei Nickelsulfat-Hexahydrat bevorzugt ist.

Ähnlich können auch verschiedene der bekannten wasserlöslichen Hypophosphite verwendet werden, wie das Natriumhypophosphit, das Lithiumhypophosphit, das Bariumhypophosphit und das Magnesiumhypophosphit, wobei das Natriumhypophosphit-Monohydrat bevorzugt ist.

Bevorzugt wird ferner, daß das Präparat nach dem Auflösen in einem bestimmten Wasservolumen eine wäßrige Lösung ergibt mit einer Nickel-Ionen-Konzentration im Bereich zwischen 0,079 und 0,189 Mol/l, einer Hypophosphit-Ionen-Konzentration im Bereich zwischen 0,132 und 0,297 Mol/l, einem Molverhältnis von Hypophosphit-Ionen zu Nickel-Ionen von ungefähr 0,6 und einer Glutamat-Ionen-Konzentration, die mindestens doppelt so hoch ist wie die Konzentration der Nickel-Ionen, wobei der pH-Wert der wäßrigen Lösung im Bereich zwischen 4,0 und 9,0 liegt.

Diese Konzentrationen können bis zu einem gewissen Grad variiert werden, ohne daß dadurch der Bereich der vorliegenden Erfindung verlassen wird. Optimale Ergebnisse werden dann erreicht, wenn die Konzentration der Nickel-Ionen bei ungefähr 0,119 Mol/l und vorteilhafterweise zwischen 0,0935 und 0,153 Mol/l gehalten und der pH-Wert des Bades ziemlich konstant auf einen Wert von ungefähr 4,5 bis 4,7 eingestellt wird. Für die Einstellung bzw. Nachregulierung des pH-Wertes des in Betrieb befindlichen Bades werden Säuren, wie etwa Schwefelsäure, und alkalische Materialien, wie etwa Ammoniumhydroxyd, Natriumcarbonat usw., verwendet.

Während der Nickelabscheidung wird die Temperatur des Bades vorteilhaft zwischen ungefähr 79 und ungefähr 85°C gehalten. Auf Wunsch kann die Badtemperatur jedoch im Bereich zwischen ungefähr 77°C und bis nahe an die Siedetemperatur der Flüssigkeit variiert werden. Die höheren Temperaturen dieses Bereiches sind jedoch weniger erwünscht, da das Bad dann leichter zur Selbstzersetzung neigt.

Während bei Verwendung eines Bades, das nur ein lösliches Nickelsalz, ein lösliches Hypophosphit und eine lösliche Verbindung der Glutaminsäure enthält, die Bildung und die Ausfällung von Nickelphosphit wesentlich herabgesetzt und eine brauchbare Plattierungsgeschwindigkeit erzielt wird, kann die Abscheidungsgeschwindigkeit durch Zusatz von Beschleunigern noch weiter gesteigert werden. Erfindungsgemäß wird daher bevorzugt, daß das Bad einen Zusatz von Bernsteinsäure oder eines wasserlöslichen Salzes der Bernsteinsäure erhält. Die Bernsteinsäure oder ihre Salze sind als Beschleuniger wirksam, welche die Geschwindigkeit der Nickelabscheidung durch Aktivierung des Hypophosphit-Ions steigern. Wenn das erfindungsgemäße stromlose Vernickelungsbad einen Zusatz von Succinat-Ionen erhalten soll, so wird deren Konzentration vorzugsweise mindestens doppelt so hoch wie die der Nickel-Ionen eingestellt.

Ein anderer Beschleuniger, der für die erfindungsgemäßen Bäder entweder zusammen mit einer löslichen Verbindung der Bernsteinsäure oder an deren Stelle zur Wahl steht, ist ein Rhodanid, wie z. B. Ammoniumrhodanid, oder ein Alkalirhodanid wie Natriumrhodanid oder Kaliumrhodanid. Ammoniumrhodanid wird bevorzugt verwendet; seine Konzentration als Badzusatz wird vorzugsweise zwischen 0,3 und 0,6 Teilen pro Million, besonders vorteilhaft bei 0,45 Teilen pro Million gehalten. Bei einer Konzentration von 0,45 Teilen pro Million ergibt sich z. B. eine Verdoppelung der Plattierungsgeschwindigkeit. Bei Konzentrationen unter ungefähr 0,3 Teilen pro Million hat das Ammoniumrhodanid jedoch nur einen geringen oder keinen beschleunigenden Effekt, und bei Konzentrationen über ungefähr 0,6 Teilen pro Million verhindert es die Plattierung. Die Anwendung von Natrium- oder Kaliumrhodanid ist weniger erwünscht,

da diese Verbindungen dazu neigen, bei wiederholten Zugaben zum Nachschärfen des Bades die Plattierung zu hemmen. Andrerseits scheint sich das Ammoniumrhodanid im Bad nicht zu akkumulieren, wenn beim Nachschärfen des Bades, wie weiter unten beschrieben, weitere Mengen davon dem Bad zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Bäder können des weiteren auch Zusätze von anderen wahlweise einzusetzenden Komponenten, wie sie in der Fachwelt bekannt sind, erhalten, sofern dies gewünscht ist. So kann z. B. ein Stabilisator wie etwa Thioharnstoff zugesetzt werden, um der Zersetzung des Bades noch weiter entgegenzuwirken, oder ein Netzmittel, wie z. B. bestimmte sulfonierte Materialien, um die Benetzung der Teile durch die Badflüssigkeit zu begünstigen, die in dieser Flüssigkeit plattiert werden sollen.

Bei der praktischen Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das zu vernickelnde Substrat oder die Ware unter Anwendung der üblichen Vorbehandlungsverfahren, wie sie auch in Verbindung mit den üblichen Elektroplattierungsverfahren benutzt werden, für die Plattierung vorbereitet, d. h., die Ware wird mechanisch gereinigt, entfettet, dekapiert usw. Jedes katalysierende Material, von dem in Fachkreisen bekannt ist, daß es stromlos vernickelt werden kann, läßt sich mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens plattieren. Beispiele für derartige Materialien sind unter anderem Kupfer, Eisen, Kobalt, Nickel, Palladium, Platin, Silber, Gold, Aluminium, Bor usw. Die Ware oder das Substrat, das plattiert werden soll, kann auch aus einem Kunststoffmaterial bestehen, das mit einem Überzug oder Oberflächenfilm aus einem aktivierenden oder katalysierenden Material, wie z. B. Palladium, versehen ist.

Zur Plattierung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das Substrat oder die Ware in einer geeigneten Volumenmenge der Badflüssigkeit untergetaucht, die sich in einem Behälter befindet, z. B. in einem Behälter aus korrosionsbeständigem Stahl, der mit Polypropylen ausgekleidet und mit einem Dampf- oder Heißwassermantel versehen ist, damit dem Bad die erforderliche Wärme zugeführt werden kann. Das frische Bad enthält eine solche Menge eines löslichen Nickelsalzes, wie sie für eine Konzentration der Nickel-Ionen innerhalb des weiter oben angegebenen Bereiches notwendig ist, eine solche Menge eines löslichen Hypophosphits, daß sich eine Hypophosphit-Ionen-Konzentration ergibt, die im oben angegebenen Bereich liegt, und eine solche Menge an Glutaminsäure oder an einem löslichen Salz dieser Säure, daß die Konzentration der Glutamat-Ionen im Bad mindestens doppelt so hoch ist wie die der Nickel-Ionen. Der pH-Wert des Bades wird durch Zusatz entsprechender Mengen eines geeigneten alkalischen Materials, wie etwa einer 1 : 1-Mischung von Wasser und einer 28prozentigen Ammoniumhydroxid-Lösung, auf einen Wert von ungefähr 4,5 bis 4,7 eingestellt, und das Bad wird auf die gewünschte Temperatur von z. B. 79 °C erhitzt. Wenn die Plattierung einsetzt, wird die Entwicklung und das Aufsteigen von Wasserstoff-Gasbläschen beobachtet.

Mit fortschreitender Plattierung und Abscheidung des Nickels auf dem aktivierten Substrat verarmt das Bad an Nickel und muß infolgedessen von Zeit zu Zeit nachgeschärft werden, um die Konzentration der Nickel-Ionen auf einem Wert im oben angegebenen Bereich und vorzugsweise zwischen ungefähr 0,102 und 0,118 Mol/l (6,0 bis 7,0 g/l) zu halten. Dies wird durch Zusatz einer Nachschärflösung erreicht, die z. B. 150 g/l Nickelsulfat-Hexahydrat oder ein anderes lösliches Nickelsalz und 105 g/l Mononatriumglutamat-Monohydrat oder ein anderes lösliches Glutamat enthält. Der pH-Wert der Nachschärflösung wird durch Zusatz eines alkalischen Materials, wie z. B. die obenerwähnte Mischung von Wasser und Ammoniumhydroxid, vorzugsweise auf einen Wert im Bereich zwischen 6,5 und 7,0, eingestellt. Die Wasserstoff-Ionen-Konzentration im Bad neigt während des Plattierungsvorganges zum Ansteigen. Diesem Anstieg der Wasserstoff-Ionen-Konzentration wirkt der verhältnismäßig hohe pH-Wert der Nachschärflösung entgegen, so daß der pH-Wert des Bades im gewünschten Bereich zwischen 4,5 und 4,7 gehalten wird. Der pH-Wert des Bades kann während des Betriebes selbstverständlich auch unabhängig vom Nachschärfen, z. B. durch Zusatz eines alkalischen Materials, korrigiert werden, wenn das Bad mit zunehmendem Nickelverbrauch zu sauer wird, oder durch Zusatz einer Säure, wie etwa einer 1 : 2-Mischung von Wasser und konzentrierter Schwefelsäure, wieder erniedrigt werden, wenn er über den gewünschten Bereich ansteigt.

Die Konzentration der Nickel-Ionen im Bad wird mit fortschreitender Plattierung in regelmäßigen Zeitabständen nach konventionellen, in der Fachwelt bekannten Methoden überprüft. Nach den Ergebnissen dieser Überprüfung richtet sich der Zusatz der Nachschärflösung zusammen mit einer zusätzlichen Menge einer Hypophosphit-Lösung, z. B. Natriumhypophosphit, die, wie schon weiter oben erwähnt, als Reduktionsmittel für die Nickel-Ionen wirksam wird. Diese Hypophosphit-Lösung enthält vorzugsweise z. B. 570 g/l Natriumhypophosphit. Bei der bevorzugten praktischen Ausführungsform der Erfindung wird ein Teil einer derartigen Hypophosphitlösung mit sechs Teilen der oben angegebenen Nachschärflösung vermischt, worauf die so erhaltene Mischung, die 29,0 g/l Nickel (0,493 Mol/l) und 80,0 g/l Natriumhypophosphit enthält, dem Bad zugesetzt wird. Mit den Zusätzen der Mischung aus der Nachschärflösung und der Hypophosphitlösung zur Ergänzung der für das Plattieren verbrauchten Nickel- und Hypophosphit-Ionen erhöht sich die Konzentration der Glutamat-Ionen im Bad in entsprechender Weise, wodurch die Plattierungsgeschwindigkeit jedoch nicht beeinflußt oder herabgesetzt wird. Durch die Glutamat-Ionen wird nicht nur die Bildung und Ausfällung des Nickelphosphits in sehr wirksamer Weise kontrolliert, sie vermeiden vielmehr auch die Ausfällung von Nickelsuccinat, die sonst ebenfalls erfolgen würde, wenn das Bad einen Zusatz von Bernsteinsäure oder von einem Salz dieser Säure enthält.

In der Praxis hat sich gezeigt, daß bei den erfindungsgemäßen Bädern und bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Bildung und Ausfällung von Nickelphosphit beträchtlich herabgesetzt sind, daß die Stabilität und die Standzeit der Bäder erheblich gesteigert sind und daß sich Nickelplattierungen von gutem Glanz, guter Haftung und guter Duktilität ergeben. In bezug auf die Standzeiten der Bäder wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Bäder 15- bis 20mal nachgeschärft werden können (was einem Einsatz bei 15 bis 20 Zyklen entspricht), ohne daß eine Zersetzung oder ein Versagen eintritt, während die Bäder der früheren Art sich im allgemeinen nach nur sieben bis acht Nachschärfungen zu zersetzen begannen.

Die erfindungsgemäßen Bäder können auch in

trockener oder wasserfreier Form zusammengesetzt werden, so daß sie durch Zugabe einer entsprechenden Wassermenge zu einem wäßrigen Bad angemacht oder aktiviert werden können. Zu diesem Zweck wird zunächst ein wäßriges Bad hergestellt, das ein lösliches Nickelsalz, ein lösliches Hypophosphit und eine lösliche Glutaminsäureverbindung zusammen mit irgendwelchen anderen wahlweisen Komponenten der weiter oben beschriebenen Art enthält. Diese wäßrige Lösung wird dann z. B. mittels eines konventionellen Sprühtrocknungsverfahrens bei einer Temperatur, die 100°C nicht übersteigt, wasserfrei gemacht, so daß man das Bad in Form eines Pulvers erhält. Aus Wunsch kann dieses Pulver dann zu Tabletten oder Pellets gepreßt oder in wasserunlösliche Plastikbeutel abgefüllt werden, wobei jede dieser Formen der Mischung die Komponenten des Bades im richtigen Mischungsverhältnis enthält. Werden diese Präparate in einem entsprechenden Wasservolumen aufgelöst, so erhält man auf einfache und bequeme Weise das wäßrige Plattierungsbad, das die vorgesehenen Komponenten in der gewünschten Konzentration enthält. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Bestandteile des Bades in trockener Form miteinander zu vermischen; aus dieser Mischung kann dann das Bad durch Zugabe der erforderlichen Wassermenge und durch Einstellung des pH-Wertes hergestellt werden.

Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

Es wurde ein wäßriges Bad entsprechend der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

Bestandteil	Konzentration
Nickelsulfat-Hexahydrat	31,6 g/l
Mononatriumglutamat-Monohydrat	60,0 g/l
Natriumhypophosphit-Monohydrat	21,0 g/l

Dieses Bad enthielt somit 0,119 Mol/l Nickel-Ionen, 0,321 Mol/l Glutamat-Ionen und 0,198 Mol/l Hypophosphit-Ionen. Der pH-Wert des Bades wurde mit einer 1 : 1-Mischung von Ammoniumhydroxyd (20prozentige Lösung) und Wasser auf 4,6 eingestellt.

In dem Bad, das auf einer Temperatur von ungefähr 79°C gehalten wurde, wurde eine Flußstahlprobe untergetaucht. Es wurde gefunden, daß sich das Nickel auf dem Stahl mit einer Plattierungsgeschwindigkeit von ungefähr 8,9 μ/h abschied.

Von Zeit zu Zeit, entsprechend dem jeweiligen Bedarf, wurde das Bad durch Zusatz einer Mischung von sechs Teilen einer Lösung, die im Liter 150 g Nickelsulfat-Hexahydrat und 105 g Mononatriumglutamat-Monohydrat (diese Lösung hatte einen pH-Wert von ungefähr 6,8) enthielt, und einem Teil einer Lösung, die 570 g/l Natriumhypophosphit-Monohydrat enthielt, nachgeschärft. Durch regelmäßige Zusätze dieser Nachschärfmischung wurde die Nickelkonzentration im Bad bei ungefähr 0,110 Mol/l gehalten.

Es wurde gefunden, daß das Bad für mindestens 15 Zyklen in Betrieb belassen werden konnte (15maliges Wiedereinstellen der ursprünglichen Nickelkonzentration durch Zugabe der Nachschärflösung), bevor eine Zersetzung eintrat.

Beispiel 2

Es wurde ein wäßriges Bad entsprechend der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

Bestandteil	Konzentration
Nickelsulfat-Hexahydrat	31,6 g/l
Mononatriumglutamat-Monohydrat	60,0 g/l
Natriumhypophosphit-Monohydrat	21,0 g/l
Bernsteinsäure	30,0 g/l
Ammoniumrhodanid	0,120 g/l

Dieses Bad enthielt somit 0,119 Mol/l Nickel-Ionen, 0,321 Mol/l Glutamat-Ionen, 0,198 Mol/l Hypophosphit-Ionen, 0,252 Mol/l Succinat-Ionen und 0,45 Teile pro Million Ammoniumrhodanid. Der pH-Wert des Bades wurde wie im Beispiel 1 auf 4,6 eingestellt.

Die Probeplattierungen wurden wie im Beispiel 1 vorgenommen, wobei das Bad auf einer Temperatur von ungefähr 79°C und auf einem pH-Wert von ungefähr 4,6 gehalten wurde. Auch die Nachschärfmischung vom Beispiel 1 wurde in regelmäßigen Zeitabständen hinzugegeben, wie dies erforderlich war, um die Nickel-Ionen-Konzentration im Bad bei ungefähr 0,119 Mol/l zu halten.

Es wurde gefunden, daß sich das Nickel auf dem Stahl mit einer Plattierungsgeschwindigkeit von ungefähr 15,2 μ/h abschied und daß das Bad für 20 Zyklen in Betrieb gehalten werden konnte, bevor eine Zersetzung eintrat. Die erzielte Plattierung war, was den Glanz, die Haftung und die Duktilität anbetrifft, von guter Qualität.

Beispiel 3

Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei in diesem Fall aber der pH-Wert des Bades während der Nickelabscheidung bei 7,0 gehalten wurde. Durch diese veränderte Bedingung wurde die Plattierungsgeschwindigkeit auf ungefähr 25,4 μ/h erhöht.

Beispiel 4

Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei in diesem Fall aber der pH-Wert des Bades während der Nickelabscheidung bei 9,0 gehalten wurde. Durch diese veränderte Bedingung wurde die Plattierungsgeschwindigkeit noch weiter auf ungefähr 38,1 μ/h erhöht.

Beispiel 5

Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei in diesem Fall eine Badtemperatur von ungefähr 85°C und ein pH-Wert von 4,6 eingehalten wurden. Die Plattierungsgeschwindigkeit ergab sich unter diesen Bedingungen zu ungefähr 19,1 μ/h.

Die Bedingungen, die im Beispiel 2 angewandt wurden, werden aber insofern bevorzugt, als die Qualität der Plattierung, was den Glanz, die Haftung und die Duktilität betrifft, unter diesen Voraussetzungen besonders gut ist. Doch geben auch die bei den anderen Beispielen angewandten Bedingungen noch Plattierungen von brauchbarer Qualität.